

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 18 753 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 11 D 1/66

⑳ Aktenzeichen: 102 18 753.3
㉑ Anmeldetag: 26. 4. 2002
㉒ Offenlegungstag: 13. 11. 2003

DE 102 18 753 A 1

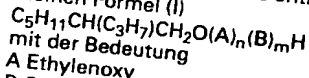
㉗ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

㉚ Erfinder:
Ruland, Alfred, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Scholtissek, Martin, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Tropsch, Jürgen, Dr., 67354 Römerberg, DE; Böhn,
Roland, Dr., 67136 Fußgönheim, DE; Hackmann,
Claus, Dr., 67281 Kirchheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ C10-Alkanolalkoxylat-Gemische und ihre Verwendung
⑤⑦ Die Alkoxylat-Gemische enthalten Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend
oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger

Reihenfolge vorliegen können,

n Zahl von 0 bis 30,

m Zahl von 0 bis 20,

n + m mindestens 1,

wobei

70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat

und

1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen.

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 [0002] Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

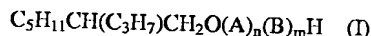
10 [0003] WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxylaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

15 [0004] WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu 20 Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

[0005] US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

25 [0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkanolalkoxylaten, die als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen geeignet sind. Die Alkoxylate sollen insbesondere ein gutes Emulgierverhalten und einen geringen Kontaktwinkel auf harten Oberflächen bei der Anwendung zeigen. Ferner sollen sie die Grenzflächenspannung in flüssigen Systemen vermindern. Die Alkoxylate sollen allgemein ein vorteilhaftes Eigenschaftsspektrum bei der Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel zeigen. Des weiteren sollte 30 die Menge an Restalkohol reduziert werden, um Geruchsbeeinträchtigungen zu vermeiden.

[0007] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



35 mit der Bedeutung
A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

n Zahl von 0 bis 30,

m Zahl von 0 bis 20

n + m mindestens 1

wobei

45 70 bis 99 Gew.-%

Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und 1 bis 30 Gew.-%

Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen.

50 [0008] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die vorstehenden Alkoxylat-Gemische hervorragende Emulgatoreigenschaften zeigen und als nicht oder wenig schäumende Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt werden können. Die Alkoxylate zeigen geringe Kontaktwinkel bei der Benetzung harter Oberflächen und erlauben die Einstellung geringer Grenzflächenspannungen in flüssigen Systemen.

55 [0009] Damit sind die Alkoxylat-Gemische der allgemeinen Formel (I) besonders vorteilhaft einsetzbar, insbesondere als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen. Auf die einzelnen Anwendungsgebiete wird nachfolgend noch näher eingegangen.

60 [0010] In der allgemeinen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0 bis 30, insbesondere von 3 bis 12, m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5. B ist vorzugsweise Propylenoxy und/oder Butylenoxy.

65 [0011] In den erfindungsgemäßen Alkoxylaten können an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vorliegen. Haben n und m einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste vorzugsweise in Blockform vor. n und m bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxylate ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. In den erfindungsgemäßen

Alkoxyat-Gemischen können auch an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten und daran anschließend Propylenoxy-Einheiten vorliegen. Ferner können statistische Gemische von Ethylenoxyd-Einheiten und Propylenoxyd-Einheiten vorliegen. Auch 3- oder Mehrblockalkoxylierung und gemischte Alkoxylierung sind möglich. Es ist ferner auch möglich, dass nur Ethylenoxyd-Einheiten A oder nur Einheiten B, insbesondere Propylenoxyd-Einheiten, vorliegen. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden. Besonders bevorzugt wird zunächst mit Propylenoxyd, Butylenoxyd, Pentenoxid oder Gemischen davon und anschließend mit Ethylenoxyd umgesetzt.

[0012] Besonders bevorzugt bedeutet in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy. n ist dann besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 20 m ist besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 8.

[0013] Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

[0014] Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z. B. Marcel Guerbet, C. R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

[0015] In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxyaten um Gemische, wobei 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

[0016] Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

[0017] Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden. (Vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

[0018] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewisäuren wie zum Beispiel $AlCl_3$ oder BF_3 Dietherat, $BF_3 \times H_3PO_4$, $SbCl_5 \times 2 H_2O$, DMC, Hydrotalcit (Vgl. P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

[0019] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxyd oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxydgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxyd mit bis zu etwa 30 bis 60% mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

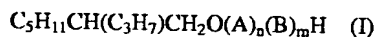
[0020] Wird ein Alkylenoxydgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxydbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxydmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxyd-Bausteine.

[0021] Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im Wesentlichen sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert.

[0022] Bevorzugte Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxyd und sodann mit Ethylenoxyd unter Alkoxylierungsbedingungen. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxyd-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxyd und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxyd umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

[0023] Durch die erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxyaten vermindert werden, da Propylenoxyd gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxyd vorzugsweise mit Ethoxyaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxyd zur Umsetzung mit den Alkanolen sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxyate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist.

1. Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



5

mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können, 10

n Zahl von 0 bis 30,

m Zahl von 0 bis 20

n + m mindestens 1

wobei

70 bis 99 Gew.-%

15

Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.-%

Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen. 20

2. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C₃H₇ die Bedeutung n-C₃H₇ hat. 20

3. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy bedeutet, n eine Zahl von 1 bis 20 ist und m eine Zahl von 1 bis 8 ist.

4. Alkoxylat-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 85 bis 96 Gew.-% Alkoxylate A1 und 4 bis 15 Gew.-% Alkoxylate A2 vorliegen. 25

5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylat-Gemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung des Alkoholgemisches mit C₂₋₅-Alkylenoxiden unter Alkoxylierungsbedingungen. 25

6. Verwendung von Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.

7. Verwendung nach Anspruch 6 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen. 30

8. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -